

УДК 543.42+541.14:546.791.1

Д. С. УМРЕЙКО, Е. В. ВИЛЕЙШИКОВА, А. И. КОМЯК, А. П. ЗАЖОГИН

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ФОТОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИОНА УРАНИЛА В ПЕРХЛОРАТНЫХ РАСТВОРАХ В АЦЕТОНЕ С ДОБАВЛЕНИЕМ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА ИЛИ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ОБЛУЧЕНИИ

Методом электронного поглощения исследованы процессы фотохимического образования нанокластеров комплексов трех-, четырех- и пентавалентного урана с органическими лигандами диметилсульфоксидом (ДМСО) и диметилформамидом (ДМФА) при светодиодном облучении растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с различным соотношением их с ураном. Установлены закономерности такого процесса. В спектрах образцов с добавлением до трех молекул ДМСО на ион уранила наблюдается появление полос, принадлежащих комплексам четырех- и пентавалентного урана, и образование темно-коричневого раствора. При большем отношении ДМСО – уранил образуется мелкодисперсный осадок без изменения цвета раствора. В случае с ДМФА облучение раствора приводит к образованию мелких кристаллов. Проанализированы процессы изменения состава и структуры первой координационной сферы уранила.

Ключевые слова: перхлорат уранила; ДМФА; ДМСО; спектры электронного поглощения; фотохимические процессы; комплексы четырехвалентного урана; комплексы пентавалентного урана; нанокластеры.

Using the electronic absorption method, the photochemical nanoclusters formation processes of the complexes between three-, tetra- and pentavalent uranium and organic ligands (DMSO and DMF) were studied when solutions of $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ having different ratios with uranium were subjected to LED irradiation. The patterns of these processes were established. Spectra of the samples with the addition of up to three molecules of DMSO per uranyl ion exhibit the bands associated with the complexes of tetra- and pentavalent uranium; a dark-brown solution is formed. With a greater ratio of DMSO and uranyl, the fine-dispersed precipitate is formed; no change in the color of solution is observed. In the case of DMSO, irradiation leads to the formation of small crystallites. Variations in the composition and structure of the first coordination sphere of uranyl are analyzed.

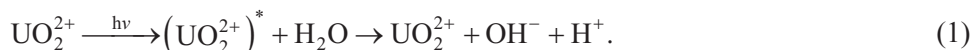
Key words: uranyl perchlorate; DMF; DMSO; electronic absorption spectra; photochemical processes; complexes of tetravalent uranium; complexes of pentavalent uranium; nanoclusters.

Основное «неядерное» применение соединений урана связано с использованием фотохимических свойств этих солей, поглощающих свет в ультрафиолетовой и частично в видимой областях спектра. Главным реагентом фотохимических реакций является трехатомный катион – диоксид шестивалентного урана, так называемый ион уранила UO_2^{2+} . Он образует множество соединений, структура и свойства которых весьма разнообразны [1, 2]. Будучи окруженным различными атомными группировками (анионами, молекулами растворителей и др.), уранил тем не менее остается центром всех химических и физических преобразований в такой системе. С другой стороны, большую роль в реакциях играет ближайшее окружение – так называемая первая (или внутренняя) координационная сфера. В большинстве ураниловых растворов она заполнена анионами и молекулами растворителя, которые могут конкурировать между собой. Результат зависит от природы аниона и донорной способности (DN) молекулы растворителя. Если за основу последней взять воду и воспользоваться шкалой Гутмана [3], то гидратные соединения уранила в различных растворителях можно разделить на три группы: с малой донорной способностью ($\text{DN} < 18$), средней ($\text{DN} \sim 18$) и большой ($\text{DN} > 18$). Исходя из этого постулата, воду ($\text{DN} = 18$) и ацетон ($\text{DN} = 17$) следует отнести к растворителям со средней донорной способностью, а ДМФА ($\text{DN} = 26,6$) и ДМСО ($\text{DN} = 29,8$) – с большой.

Как уже упоминалось, кроме ядерного топлива, уран (в том числе и уранил), обладая фотохимической активностью, проявляет и каталитические свойства. Этому направлению в последнее время по-

священо много работ, обзор которых можно найти, например, в [4]. Упомянутое направление требует детального изучения, включая спектроскопические методы. Простейшей системой в данном случае может быть раствор уранилперхлората в ацетоне, облучение которого светом в фиолетовой области приводит к изменению его окраски. В целях более глубокого исследования данного эффекта нами был разработан экспериментальный макет установки, содержащей блок оптического облучения в области 420–440 нм на основе мощных светодиодов (5–30 мВт). Для уменьшения влияния кислорода воздуха на фотохимические процессы облучение проводили непосредственно в запечатанных кварцевых кюветах. Регистрация спектров электронного поглощения в области 335–1000 нм осуществлялась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель – СП «Солар ТИИ»).

Принимая во внимание предложенную нами ранее в работе [5] структуру уранилперхлоратного раствора в ацетоне, динамику изменения электронных спектров поглощения указанных соединений в зависимости от интенсивности и длительности его облучения светом в интервале длин волн 420–440 нм (рис. 1) можно представить в виде фотохимической реакции по типу [6]:



Как показано в работе [6], в фотоокислении солями уранила участвует множество органических и неорганических соединений. При этом возможны два главных механизма реакций электронно-возбужденного иона уранила – так называемый дуализм его реакционной способности: электронно-возбужденный уранил реагирует либо по экватору с участием атома урана и лигандов, либо по полюсу с участием атома кислорода. Первые реакции идут, как правило, внутримолекулярно, вторые – межмолекулярно. Для первых характерен перенос электрона от лиганда к центральному атому урана (U^{6+} превращается в U^{5+} в результате такого внутрисферного переноса), а для вторых – переход атома водорода к «иловому» кислороду. Следует отметить, что различить эти два канала не всегда удается [6].

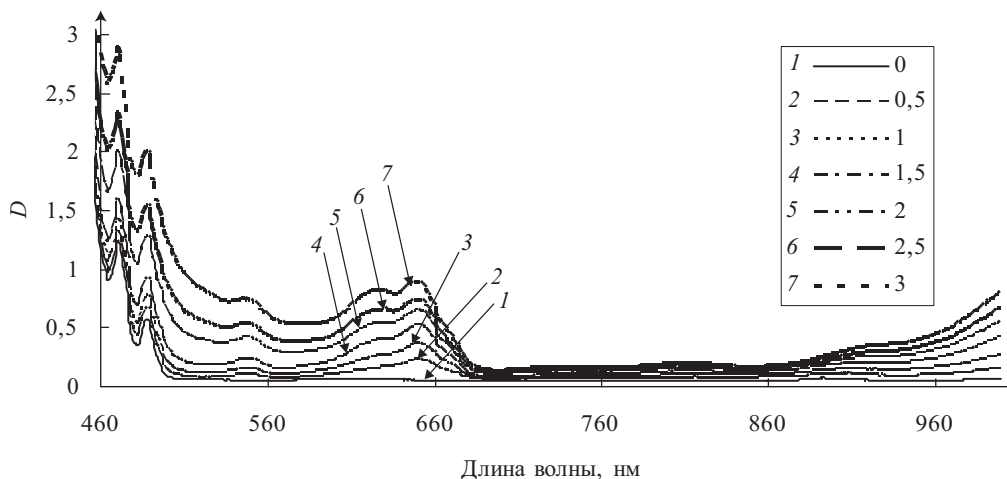


Рис. 1. Спектры электронного поглощения облученной системы «уранилперхлорат – ацетон» (в рамке – время облучения в часах)

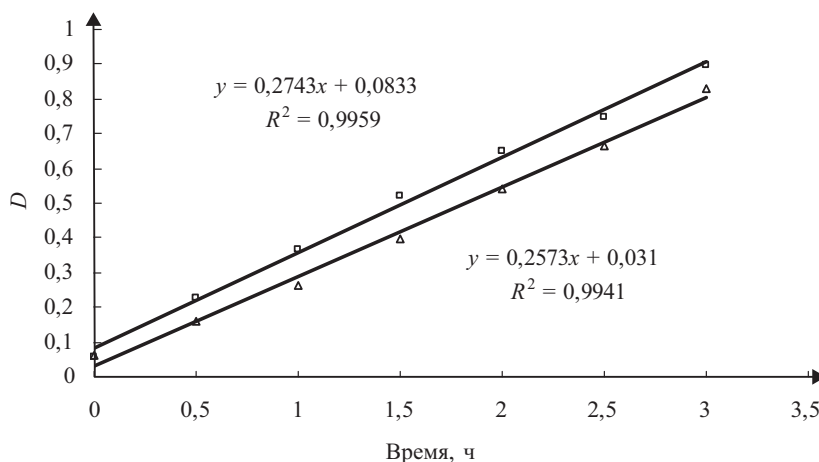


Рис. 2. Зависимость оптической плотности D полос 628 и 650 нм от времени облучения (верхняя и нижняя кривые соответственно)

Характерной особенностью спектров, изображенных на рис. 1, является наличие достаточно интенсивной абсорбционной полосы в области 620–660 нм, присущей четырех- и пятивалентному урану [7–9]. Небольшое поглощение обнаруживается в области 800–900 нм, что присуще также и комплексам трехвалентного урана [9]. Эти факты говорят о восстановлении шестивалентного урана до трех-, четырех- и пятивалентного состояния в результате взаимодействия фотовозбужденного иона уранила с ближним окружением. Подтверждение этому – образование очень вязкой жидкости, что является результатом полимеризации продуктов поликонденсации ацетона [10]. Поглощение света в коротковолновой области спектра ($\lambda < 500$ нм) также обусловлено, скорее всего, продуктами производных полимеризации ацетона [10] (и, возможно, благодаря уранилу). Последнее следует из того факта, что в интервале выбранных нами промежутков времени облучения (до трех часов) фотовосстановление шестивалентного урана происходит линейно (рис. 2), не обнаруживая эффекта насыщения. Таким образом, в растворе $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне и при наличии фотовоздействия на него всегда остается в избытке число не прореагировавших комплексов.

Другая, более сложная система – упомянутый выше раствор с добавлением органических молекул растворителей, донорная способность которой выше: ДМФА и ДМСО. Ранее [11] нами было показано, что в зависимости от числа добавленных в раствор молекул ДМСО, вплоть до пяти молекул органического растворителя, наблюдается линейная зависимость изменения положения полос люминесценции в спектре, что свидетельствует об образовании новых по своей природе комплексов. На рис. 3 приведены участки спектров электронного поглощения облученных растворов уранилперхлорат – ацетон – ДМСО с разным соотношением ДМСО – U (от 0 до 7) при светодиодном облучении в диапазоне длин волн 420–440 нм.

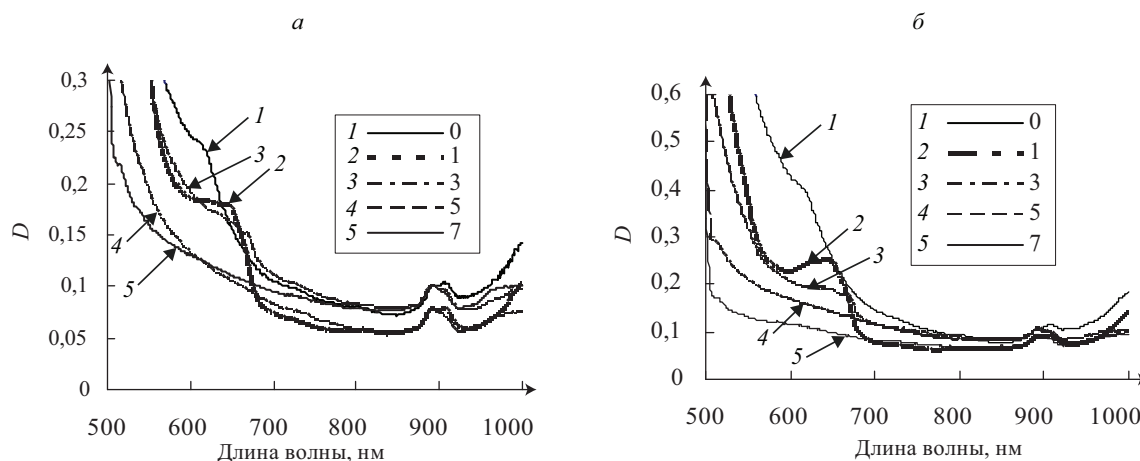


Рис. 3. Спектры электронного поглощения облученной системы уранилперхлорат – ацетон – ДМСО: а – время экспозиции 30 мин; б – время экспозиции 60 мин (в рамках – соотношение уранил – ДМСО)

Установлено, что при облучении растворов в течение нескольких часов в спектрах образцов с добавкой от нуля до трех молекул ДМСО на ион уранила наблюдается появление полос, принадлежащих комплексам четырех- и пятивалентного урана, и образование темно-коричневого раствора. При хранении облученного чистого раствора уранилперхлората с ацетоном он стал полимеризоваться. Характеристики облученных растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с большим отношением ДМСО – уранил также изменились: образовался мелкокристаллический осадок комплексов четырех- и пятивалентного урана. Изменение цвета растворов не наблюдается. Очевидно, этот эффект можно объяснить перенасыщением исследуемого раствора образующимися менее растворимыми комплексами урана переменной валентности с ДМСО.

В некотором роде аналогом ДМСО является ДМФА, в котором координация лиганда с атомом урана осуществляется за счет взаимодействия кислорода группы $\text{C}=\text{O}$, а не $\text{S}=\text{O}$ (как в ДМСО). Поэтому определенный интерес представляли эксперименты с ДМФА, аналогичные предыдущим. Оказалось, что при облучении в области 430–440 нм (мощность 5 мВт) в течение нескольких часов растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне (0,45 М) с различным отношением количества ДМФА к ураниловым ионам в спектрах исследуемых систем наблюдается появление полос с максимумами 550 и 650 нм, принадлежащих комплексам четырехвалентного урана (рис. 4, а). На рис. 4, б, приведена зависимость изменения оптической плотности D полосы 650 нм от времени облучения для различных отношений количества добавленного ДМФА к ионам уранила.

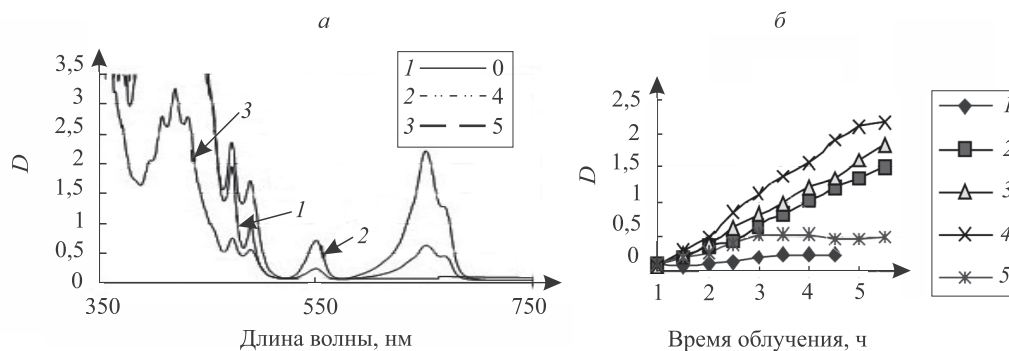


Рис. 4. Зависимость спектров электронного поглощения от времени облучения:

a – спектры электронного поглощения облученных систем $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне (концентрация урана 0,45 М) с различным отношением ДМФА к урану; *б* – зависимость изменения оптического поглощения *D* полосы 650 нм от времени облучения (в рамках – отношение ДМФА к урану)

При облучении в течение 4 ч в ацетоне растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащих 2, 3 и 4 молекулы ДМФА по отношению к ионам уранила, скорость образования комплексов четырехвалентного урана примерно пропорциональна времени облучения (рис. 4, б). Для раствора, содержащего 5 молекул ДМФА по отношению к иону уранила уже после часового облучения, как это видно из анализа рис. 4, б, интенсивность полосы перестала расти, а в растворе начали образовываться мелкие кристаллы. По мере облучения линейные размеры кристаллов увеличились примерно до 2 мм. Аналогичное образование очень мелких кристаллов стало заметно и при дальнейшем (4,5 ч) облучении растворов с отношением ДМФА к урану, равным 4, на рис. 4, б, это отразилось нарушением пропорциональности роста поглощения в зависимости от времени облучения, наблюдаемой при меньшем времени облучения. При отношении ДМФА к урану, равном 1, в растворе преимущественно идет процесс фотохимического преобразования уранила в четырехвалентный уран, а ацетона – в окись мезитила, раствор становится темно-коричневым.

Одной из возможных причин, формирующих подобные закономерности, может быть изменение состава и структуры координационной сферы ионов уранила. В первоначальном состоянии перхлоратная соль уранила является пентагидратом, в котором ион уранила окружен пятью молекулами воды. При добавлении в раствор органики с донорным числом, более высоким, чем у воды, последняя будет вытесняться молекулами ДМФА или ДМСО, разрушая тем самым водную координационную сферу. Создаются благоприятные условия для протекания фотохимических реакций типа (1) и образования комплексов пяти- и четырехвалентного урана. В этом случае фотовозбужденный ион уранила выступает в качестве катализатора фотохимических процессов.

Следует отметить, что к подобному выводу приводит и проведенное нами ранее [11] изучение зависимости между положением полос в спектрах электронного поглощения водных растворов уранилперхлората и числом добавленных в раствор молекул ДМСО. Так, если в ацетоновом растворе скорость замещения лигандов в первой координационной сфере UO_2^{2+} можно аппроксимировать линейной зависимостью изменения положения полос люминесценции вплоть до добавления пяти молекул ДМСО, то в случае водных растворов скорость образования новых центров свечения с полностью замещенным окружением близка к экспоненциальной. Хотя среднее число молекул воды при определенных условиях (до избытка) в ближнем окружении UO_2^{2+} остается постоянным, при присоединении молекул ДМСО к уранилу комплекс его с водой разрушается. Создается область микрофазы ДМСО в водной структуре. В нашем случае вода только гидратная и ее недостаточно, чтобы конкурировать наравне с ДМСО за вхождение в первую координационную сферу иона уранила.

Резюмируя полученные результаты, можно сделать заключение, что в процессе фотополимеризации ацетона преимущественно участвуют только комплексы уранилперхлората с пятью молекулами воды. Наличие органических молекул типа ДМФА или ДМСО в первой координационной сфере иона уранила препятствует образованию продуктов фотополимеризации ацетона, но процессы фотовосстановления урана при облучении активизируются.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения: в 2 т. Минск, 1981. Т. 1.
2. Умрейко Д. С., Дик Т. А., Зажогин А. П., Комяк А. И., Сытько В. В. Спектры и структура комплексов уранила. Минск, 2004.
3. Гутман В. Химия координационных соединений в растворителях. М., 1971.
4. Исмаилов З. Р., Кунцевич С. В., Кузнецов В. В., Шикина Н. В., Керженцев М. А., Рогов В. А., Ушаков В. А. Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 4. С. 544–553.

5. Зажогин А. П., Умрейко Д. С., Зажогин А. А., Комяк А. И., Умрейко С. Д. Спектрально-структурные и фотокаталитические свойства водно-ацетоновых растворов нитрата и перхлората уранила // Проблемы физики, математики и техники. 2012. № 3 (12). С. 28–32.

6. Бучаченко А. Л., Худяков И. В. Фотохимия уранила: спиновая селективность и магнитные эффекты // Успехи химии. 1991. Т. 60, вып. 6. С. 1105–1127.

7. Волкович В. А., Васин Б. Д., Данилов Д. А., Александров Д. Е. Использование метода спектроскопии электрохимии для исследования поведения молибдена, вольфрама и урана в хлоридных расплавах // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 6. С. 679–685.

8. Волкович В. А., Васин Б. Д., Александров Д. Е., Хабибуллин Т. К. Взаимодействие уранил-содержащих хлоридных расплавов с водородом // Расплавы. 2009. Т. 5. С. 27–30.

9. Волкович В. А., Александров Д. Е., Васин Б. Д., Хабибуллин Т. К., Мальцев Д. С. О восстановлении уранил-ионов в хлоридных расплавах // Расплавы. 2009. Т. 6. С. 68–74.

10. Голодников Г. В., Мандельштам Т. В. Практикум по органическому синтезу / под ред. проф. К. А. Оглоблина. Л., 1978. С. 350.

11. Зажогин А. П., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Спектрально-люминесцентные свойства и структура комплексов уранила в конденсированном состоянии // Избранные труды БГУ: в 7 т. Минск, 2001. Т. 4. С. 145–163.

Поступила в редакцию 23.03.2014.

Дмитрий Степанович Умрейко – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник кафедры лазерной физики и спектроскопии.

Елена Владимировна Вилейшикова – студентка 4-го курса физического факультета.

Анатолий Иванович Комяк – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

Анатолий Павлович Зажогин – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.